

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

KANEKO et al
BSK B LLP
703-205-8000
December 2, 2003
0171-1045P
20F2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年10月15日
Date of Application:

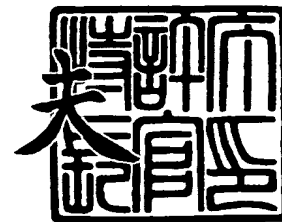
出願番号 特願2003-354602
Application Number:
[ST. 10/C]: [] P 2003-354602]

出願人 信越化学工業株式会社
Applicant(s):

2003年11月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3093899

【書類名】 特許願
【整理番号】 15367
【提出日】 平成15年10月15日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 G03F 01/08
【発明者】
 【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
 【氏名】 金子 英雄
【発明者】
 【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
 【氏名】 稲月 判臣
【発明者】
 【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
 【氏名】 塚本 哲史
【発明者】
 【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
 【氏名】 茂木 均之
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都新宿区若葉一丁目 22 番地 1 号 株式会社オクテック内
 【氏名】 奥村 勝弥
【特許出願人】
 【識別番号】 000002060
 【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100079304
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小島 隆司
【選任した代理人】
 【識別番号】 100114513
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 重松 沙織
【選任した代理人】
 【識別番号】 100120721
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小林 克成
【選任した代理人】
 【識別番号】 100124590
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 石川 武史
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2002-351465
 【出願日】 平成14年12月 3日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003207
 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	特許請求の範囲	1
【物件名】	明細書	1
【物件名】	要約書	1
【包括委任状番号】	9003712	
【包括委任状番号】	0203596	
【包括委任状番号】	0203599	
【包括委任状番号】	0313544	

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

基板上に少なくとも一層の膜を設けてなるフォトマスクブランクの製造方法であって、基板上に膜を形成した後に、閃光ランプによる光を照射することを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項 2】

膜がスパッタリングにより成膜された膜であることを特徴とする請求項 1 記載のフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項 3】

基板よりも光透過率の低い膜を該基板上に 1 層以上を形成した後に閃光ランプによる光を照射することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項 4】

膜が位相シフト膜であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載のフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項 5】

位相シフト膜がケイ素と少なくとも 1 種のケイ素以外の金属とを含み、更に酸素、炭素及び窒素のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 4 記載のフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載の方法で製造されたフォトマスクブランクの膜上にフォトリソグラフィ法にてレジストパターンを形成した後、エッチング法にて膜のレジスト非被覆部分を除去し、次いでレジストを除去することを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】フォトマスクブランク及びフォトマスクの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体集積回路、CCD（電荷結合素子）、LCD（液晶表示素子）用カラーフィルター、及び磁気ヘッド等の微細加工に用いられるフォトマスクブランク及びフォトマスクの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

IC及びLSI等の半導体集積回路の製造をはじめとして、広範囲な用途に用いられているフォトマスクは、基本的には透光性基板上にクロム等の遮光膜を所定のパターンで形成したものである。近年では半導体集積回路の高集積化などの市場要求に伴ってパターンの微細化が急速に進み、これに対して露光波長の短波長化を図ることにより対応してきた。

【0003】

しかしながら、露光波長の短波長化は解像度を改善する反面、焦点深度の減少を招き、プロセスの安定性が低下し、製品の歩留まりに悪影響を及ぼすという問題があった。

【0004】

このような問題に対して有効なパターン転写法の一つとして位相シフト法があり、微細パターンを転写するためのマスクとして位相シフトマスクが使用されている。

【0005】

位相シフトマスクは、透過する部位によって光の位相を変え、位相の異なる光の干渉を利用して微細なパターンを形成するものである。このような位相シフトマスクは、基板上に位相シフト膜をパターン形成してなるもので、位相シフト膜が存在しない基板露出部（第1光透過部）とマスク上のパターン部分を形成している位相シフター部（第2光透過部）とにおいて、両者を透過してくる光の位相差を 180° とすることで、パターン境界部分の光の干渉により、干渉した部分で光強度はゼロとなり、転写像のコントラストを向上させることができるものである。また、位相シフト法を用いることにより、必要な解像度を得る際の焦点深度を増大させることが可能となり、クロム膜等からなる一般的な露光パターンをもつ通常のマスクを用いた場合に比べて、解像度の改善と露光プロセスのマージンを向上させることが可能となる。

【0006】

上記位相シフトマスクは、位相シフター部の光透過特性によって、完全透過型位相シフトマスクと、ハーフトーン型位相シフトマスクとに、実用的には大別することができる。完全透過型位相シフトマスクは、位相シフター部の光透過率が基板と同等であり、露光波長に対し透明なマスクである。一方、ハーフトーン型位相シフトマスクは、位相シフター部の光透過率が基板露出部の数%～数十%程度のものである。

【0007】

上記ハーフトーン型位相シフトマスクとしては、構造が簡単な単層型のハーフトーン型位相シフトマスクが提案されており、このような単層型のハーフトーン型位相シフトマスクとして、モリブデンシリサイド酸化物（ MoSiO ）、モリブデンシリサイド酸化窒化物（ MoSiON ）からなる位相シフト膜を有するものなどが提案されている（例えば、特開平7-140635号公報）。

【0008】

このような位相シフトマスクを製造する方法としては、位相シフトマスクブランクをリソグラフィ法によりパターン形成する方法が用いられる。このリソグラフィ法は、位相シフトマスクブランク上にレジストを塗布し、電子線又は紫外線により所望の部分のレジストを感光後に現像し、位相シフト膜表面を露出させた後、パターニングされたレジスト膜をマスクとして所望の部分の位相シフト膜をエッチングして基板を露出させる。その後、レジスト膜を剥離することにより位相シフトマスクが得られるものである。

【0009】

しかしながら、上記位相シフトマスクブランク等のフォトマスクブランクにおいては、通常、スパッタリングによって位相シフト膜等の膜が成膜されるが、この膜には、応力が生じ、これにより基板が歪んでしまうため、得られるフォトマスクブランクには反りが発生する。このフォトマスクブランクをパターンニングしてフォトマスクを製造すると、膜をパターンニングすることによって膜が部分的に除去されるため、基板の反りが成膜前の状態にある程度戻り、基板の平坦度が変化してしまう。この変化により、パターン露光時と実際に出来上がったマスクとの間で位置ずれが生じ、この位置ずれは、マスクパターンが微細なほど影響が大きくなってしまうという問題がある。また、フォーカスのずれを生じさせることもある。

【0010】

また、フォトマスクブランクからフォトマスクを製造する工程においては、表面の汚れ、異物等を洗浄するために硫酸等の酸やアンモニア水、アンモニアと過酸化水素水の混合液等のアルカリ溶液を用いるが、フォトマスクブランクやフォトマスクに用いられる膜は、酸、アルカリ等に対する耐薬品性が充分ではない場合が多く、特に、位相シフト膜にはアルカリ処理によって位相差が変化してしまうという問題がある。

【0011】

【特許文献1】特開平7-140635号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、上記問題点を解決するためになされたもので、反りが小さく、しかも耐薬品性が高い高品位なフォトマスクブランク及びフォトマスクを製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、透明基板上に膜を成膜した後に、閃光ランプによる光を照射することにより、フォトマスクブランクの反りが小さくなり、また、膜の耐薬品性が向上することを見出し、本発明をなすに至った。

【0014】

即ち、本発明は、下記のフォトマスクブランク及びフォトマスクの製造方法を提供する。

請求項1：

基板上に少なくとも一層の膜を設けてなるフォトマスクブランクの製造方法であって、基板上に膜を形成した後に、閃光ランプによる光を照射することを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法。

請求項2：

膜がスパッタリングにより成膜された膜であることを特徴とする請求項1記載のフォトマスクブランクの製造方法。

請求項3：

基板よりも光透過率の低い膜を該基板上に1層以上を形成した後に閃光ランプによる光を照射することを特徴とする請求項1又は2記載のフォトマスクブランクの製造方法。

請求項4：

膜が位相シフト膜であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載のフォトマスクブランクの製造方法。

請求項5：

位相シフト膜がケイ素と少なくとも1種のケイ素以外の金属とを含み、更に酸素、炭素及び窒素のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項4記載のフォトマスクブランクの製造方法。

請求項6：

請求項1乃至5のいずれか1項記載の方法で製造されたフォトマスクブランクの膜上にフォトリソグラフィ法にてレジストパターンを形成した後、エッチング法にて膜のレジスト非被覆部分を除去し、次いでレジストを除去することを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【0015】

本発明によれば、フォトマスクブランクの反りを低減することができ、また、フォトマスクブランクやフォトマスクの耐薬品性を改善すること、特に、位相シフト膜のアルカリ処理による位相差の変化を抑えることができる。

【発明の効果】

【0016】

本発明の製造方法により、反りが小さく、耐薬品性が高い高品質なフォトマスクブランク及びフォトマスクが得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明のフォトマスクブランクの製造方法は、基板上に、位相シフト膜、遮光膜、反射防止膜等の膜を成膜した後に、この膜に閃光ランプによる光を照射するものである。

【0018】

位相シフト膜、遮光膜、反射防止膜等の膜に閃光ランプによる光を照射することで、これらの膜を改善することができる。膜が改善される理由は、光の吸収、急激な膜の温度変化、或いはそれらが組み合わさり、膜の原子の結合状態、欠陥の量、表面組成（例えば、酸化度や窒化度）等が変化したことによるもの等と考えられる。しかしながら、本発明においては、例えば不活性ガス中で閃光ランプを照射しても、耐薬品性が改善され、また応力も低減させることができる。そのため、本発明による効果は単純に表面が酸化された効果でないものと考えられる。

【0019】

閃光ランプは、短時間発光する連続した幅の広い波長領域をもつ光源で、例えばキセノン等のガスをガラス等の光を通す材料でできた管に封入し、これに高電圧をパルス状に印加することによって発生する光を光源としたランプである。このため、レーザーと異なり、特定の波長での光吸収が大きい（透過率が低い）膜を形成する必要がなく、効果のある膜質の制約が少なく、また、光を走査する必要がなく全面を一括で短時間で効果を得るに十分なエネルギーを照射することができ、更に幅の広い波長領域をもつため、いろいろな波長の効果を同時に得ることができる。なお、膜質改善の方法としては、ホットプレートや、ヒーター、ハロゲンランプ、赤外線ランプ、RTP (Rapid Thermal Processor) 等も考えられるが、効果が充分得られないか、よりよい効果を得るために大きなエネルギーを加えると基板の温度上昇も生じ、基板にダメージをあたえたり、加熱に時間を要するために生産性が悪いという欠点があり、閃光ランプによる光照射が膜改善の点で優れている。

【0020】

照射パワーとしては、照射する光が強すぎると膜が飛散したり、面あれを生じたりするおそれがあり、照射する光が弱すぎると膜質の改善効果が少なくなるおそれがあるので、適切な強度で照射する必要がある。その照射強度は、膜の種類や組成によって異なるが、 $0.1 \sim 100 \text{ J/cm}^2$ 、好ましくは $1 \sim 50 \text{ J/cm}^2$ 、更には $10 \sim 50 \text{ J/cm}^2$ が好ましい。

【0021】

なお、多層構造膜の場合、層構造、各層の機能を維持したままで、膜応力の改善等を行うことができる。

【0022】

照射時間は長すぎない方が好ましく、短くすることで、基板をあまり加熱せずに膜のみを改質することができる。特に、照射時間を1秒以下、好ましくは0.1秒以下、更に好

ましくは0.01秒以下とすることが好ましい。

【0023】

閃光ランプを照射するときの雰囲気は、アルゴン等の不活性ガス中、窒素中、酸素中、これらガスの2種以上の混合ガス中、真空中、大気中など、特に制約はないが、膜の酸化、窒化等を生じる場合、又は表面に酸化又は窒化が生じる場合、それを望むときは、酸素、窒素を含む雰囲気中で、膜の酸化、窒化を嫌うときは不活性ガス中又は真空中雰囲気に被照射物である成膜した基板を置き、照射すればよい。

【0024】

本発明において、成膜した膜に閃光ランプを照射する場合、1回で照射が完了するように照射しても、複数回に分けて照射してもよい。また、膜を多層構造にする場合には、膜を成膜する毎に照射することも、複数の膜を成膜してからまとめて照射することも、また、効果を期待する膜を形成した後に照射を行い、その上に、更に成膜を行うことも可能である。特に、基板に単層又は複数層からなる位相シフト膜を成膜し、更に遮光膜や反射防止膜、例えばCr膜等の金属膜を形成した位相シフトマスクブランクを製造する場合は、位相シフト膜の改善効果が生じるパワーを照射すると遮光膜等が飛散したりするおそれのあるときは、位相シフト膜を形成した後に光を照射し、その後に金属膜を形成することが好ましい。また、照射する面は膜面から照射しても、基板が光を通すときは基板面から照射してもよい。

【0025】

基板は合成石英ガラス、フッ化カルシウム等の透明な基板が好ましく、また形成される膜は基板よりも光透過率が低い方が、基板より膜に閃光ランプの効果を与えることができるので好ましい。

【0026】

一方、基板への位相シフト膜、遮光膜、反射防止膜等の成膜には、公知の方法を用いることが可能であるが、本発明においては、スパッタリング法により膜を成膜したものに対する反りの低減や耐薬品性向上の効果が大きいため、スパッタリングによる成膜が好ましい。スパッタリングの方法としては、膜に酸素、窒素、炭素等の軽元素を含有させるときには、反応性スパッタリング法が好ましく、所定の組成のターゲットを用い、必要とする上記軽元素を含むスパッタリングガス雰囲気下でスパッタリングすることにより成膜することができる。

【0027】

この場合、膜を成膜する際のスパッタリングガスとしては、アルゴン等の不活性ガスに酸素、窒素、各種酸化窒素、各種酸化炭素等の酸素、窒素、炭素等を含むガスを成膜される膜が所望の組成となるように適宜添加することができる。

【0028】

また、スパッタリング方式としては、直流(DC)電源を用いたものでも、高周波(RF)電源を用いたものでもよく、またマグネトロンスパッタリング方式であっても、コンベンショナル方式であってもよい。なお、成膜装置は通過型でも枚葉型でも構わない。

【0029】

本発明において、閃光ランプを照射する膜は、フォトマスクブランクとして基板上に成膜する膜であれば特に限定されず、位相シフト膜、遮光膜、反射防止膜等を挙げることができるが、特に位相シフト膜が好ましく、とりわけ露光光に対する吸収率が基板より大きいハーフトーン型の位相シフト膜は、薬液処理によるわずかな膜の変化を嫌うため、光照射の効果が大きく、好ましい。また、応力を低減させることもできることから好ましい。膜が充分光を吸収しない場合は光吸収層を補助的に形成してから、照射してもよい。

【0030】

位相シフト膜としては、例えばケイ素と少なくとも1種以上のケイ素以外の金属とを含むもの、更にはこれらに酸素、窒素、炭素のいずれか、又は2種以上を含むものが好ましい。また、上記ケイ素以外の金属としては、W、Mo、Ti、Ta、Zr、Hf、Nb、V、Co、Cr又はNi等が挙げられるが、Moをベースにしたものが反りの低減や耐薬

品性向上の効果が大きく、特にモリブデンシリサイド酸化物 (MoSiO)、モリブデンシリサイド窒化物 (MoSiN)、モリブデンシリサイド炭化物 (MoSiC)、モリブデンシリサイド酸化窒化物 (MoSiON)、モリブデンシリサイド酸化炭化物 (MoSiOC) 又はモリブデンシリサイド酸化窒化炭化物 (MoSiONC) からなることが好ましい。このようなモリブデンシリサイド系の位相シフト膜は、ターゲットとして MoSi 等を用いた反応性スパッタリング法により成膜することができる。

【0031】

また、位相シフト膜の厚さは、位相シフトマスク使用時の露光波長や位相シフト層の透過率や位相シフト量等によっても異なるが、通常 $30 \sim 200 \text{ nm}$ 、特に $50 \sim 130 \text{ nm}$ であることが好ましい。

【0032】

なお、位相シフト膜上に、遮光膜を設けること、更には遮光膜からの反射を低減させる反射防止膜を形成することもできる。

【0033】

この場合、遮光膜又は反射防止膜としてはクロム又はクロムと共に酸素、炭素及び窒素から選ばれる一種以上の元素を含むクロム化合物等のクロム系の膜又はこれらを積層したものをを用いることができる。

【0034】

このようなクロム系遮光膜又はクロム系反射防止膜は、例えば、クロム単体又はクロムに酸素、窒素、炭素のいずれか又はこれらを組み合わせて添加したクロム化合物をターゲットとして用い、スパッタリングガスとしては、アルゴン等の不活性ガスに酸素、窒素、各種酸化窒素、各種酸化炭素、メタン等の炭化水素等を成膜される膜が所望の組成になるように適宜添加したものをを用い、反応性スパッタリングすることにより成膜することができる。

【0035】

位相シフトマスクを製造する場合、具体的には、上記のようにして基板上に位相シフト膜を形成した位相シフトマスクブランクに、更にレジスト膜を形成し、レジスト膜をリソグラフィ法によりパターンニングし、更に、位相シフト膜をエッチングした後、レジスト膜を剥離する方法が採用し得る。この場合、レジスト膜の塗布、パターンニング（露光、現像）、エッチング、レジスト膜の除去は、公知の方法によって行うことができる。

【0036】

なお、本発明のフォトマスクブランク及びフォトマスクの製造方法によれば、閃光ランプによる光を照射することによって、耐薬品性や応力を改善できるだけでなく、フォトマスクを使用する際の露光時の照射耐性を改善することも可能であり、膜がハーフトーン型の位相シフト膜の場合、透過率を調整することも可能である。

【実施例】

【0037】

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0038】

【実施例1】

6" の角形石英基板上に MoSiON からなる位相シフト膜を、ターゲットに MoSi を用いて、反応性 DC スパッタ法にて位相差が 180° となるように膜厚を調整して成膜した。この位相シフト膜の膜厚は $1,030 \text{ \AA}$ (103 nm)、 248 nm の光で基板の膜がないときの透過率を 100% とした時の透過率は 6% であった。膜の反りは、圧縮応力による $0.91 \mu\text{m}$ の反りであった。なお、反りはニデック社製 FT-900 を用いて測定した（以下同じ）。

次に、この位相シフト膜に対し、キセノン閃光ランプを用い、照射エネルギー 15 J/cm^2 、 Ar 雰囲気中で処理して位相シフトマスクブランクを得た。この位相シフトマスクブランクの反りを測定したところ、引張応力による $0.29 \mu\text{m}$ の反りであった。

【0039】

〔実施例2〕

実施例1と同様の方法で製造した位相シフトマスクブランクを29%のアンモニア水と31%の過酸化水素水と純水とを体積比で1:1:20で混合したアルカリ液に、30℃で10分間浸漬した後の位相差を測定したところ、浸漬前後の位相差の変化量は、キセノン閃光ランプによる光を照射していないものが4.9°であったのに対して、0.5°以下であった。なお、位相測定にはレーザーテック社製のMPM248を用いた。

【0040】

〔実施例3〕

基板上に位相シフト膜を成膜し、6"の角形石英基板上にMoSiONからなる位相シフト膜を、ターゲットにMoSi、スパッタリングガスとしてN₂とO₂を用いて、反応性DCスパッタ法にて位相差が180°となるように膜厚を調整して成膜した。この位相シフト膜は193nmの光で、基板の膜がないときの透過率を100%とした時の透過率は6%であった。膜の反りは、圧縮応力による0.68μmの反りであった。なお、反りはニデック社製FT-900を用いて測定した。


次に、この位相シフト膜に対し、キセノン閃光ランプを用い、照射エネルギー22J/cm²、窒素雰囲気中で処理して位相シフトマスクブランクを得た。この位相シフトマスクブランクの反りを測定したところ、引張応力による0.18μmの反りであった。

【0041】

〔比較例1〕

実施例1と同様の方法で、基板上に位相シフト膜を成膜し、この膜の反りを測定したところ、圧縮応力による0.94μmの反りであった。

次に、この位相シフト膜に、ハロゲンランプからの光をAr雰囲気中で基板上的位相シフト膜に膜全体に10秒間照射して位相シフトマスクブランクを得た。なお、同条件でSiウエーハを加熱すると表面は>800℃になる。この位相シフトマスクブランクの反りを測定したところ、圧縮応力による0.86μmの反りであった。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 基板上に少なくとも一層の膜を設けてなるフォトマスクブランクの製造方法であって、基板上に膜を形成した後に、閃光ランプによる光を照射することを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法、及びこの方法で製造されたフォトマスクブランクの膜上にフォトリソグラフィ法にてレジストパターンを形成した後、エッチング法にて膜のレジスト非被覆部分を除去し、次いでレジストを除去することを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【解決手段】 本発明の製造方法により、反りが小さく、耐薬品性が高い高品質なフォトマスクバンク及びフォトマスクが得られる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 5 4 6 0 2

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 6 0]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変 更 理 由]

新 規 登 録

住 所

東 京 都 千 代 田 区 大 手 町 二 丁 目 6 番 1 号

氏 名

信 越 化 学 工 業 株 式 会 社